

Abstract not available for CN1371439

Abstract of correspondent: US6302997

A process for producing a pulp suitable for papermaking from a nonwood fiber source material. Representative nonwood fiber source materials include corn stover and wheat straw. The process includes the steps of providing a nonwood fiber source material; digesting the nonwood fiber source material with an alkaline pulping solution at at least about atmospheric pressure; reducing the pH of the nonwood fiber source material to an acidic pH with an acid solution; treating the nonwood fiber source material having an acidic pH with ozone; and treating the nonwood fiber source material with a bleaching solution to form a papermaking pulp.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

D21C 9/10

D21C 9/14 D21C 9/153

D21H 11/12

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00812212.1

[43] 公开日 2002 年 9 月 25 日

[11] 公开号 CN 1371439A

[22] 申请日 2000.8.21 [21] 申请号 00812212.1

[30] 优先权

[32] 1999.8.30 [33] US [31] 09/385,154

[86] 国际申请 PCT/US00/22921 2000.8.21

[87] 国际公布 WO01/16423 英 2001.3.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.28

[71] 申请人 北卡罗来纳州立大学

地址 美国北卡罗来纳州

共同申请人 赫特咨询公司

[72] 发明人 罗伯特·W·赫特

小梅德威克·V·伯德

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

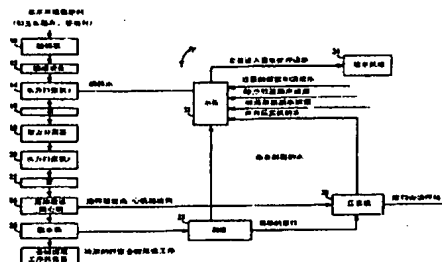
代理人 过晓东

权利要求书 14 页 说明书 25 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 采用玉米秸秆和其他非木本纤维材料的制浆工艺

[57] 摘要

一种适于从非木本纤维材料造纸的制浆工艺。具有代表性的非木本纤维材料包括玉米秸秆和麦秸。该工艺包括如下步骤：提供非木本纤维材料；采用碱性制浆溶液在至少常压下蒸煮(38,40)非木本纤维材料；采用酸溶液降低非木本纤维材料 pH 值(58)达到酸性 pH 值；用臭氧(214)处理具有酸性 pH 值的非木本纤维材料；以及用漂白溶液处理非木本纤维材料形成纸浆。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

- 1、一种适合于从非木本纤维原料造纸的制浆工艺，其工艺包括：
  - (a) 提供一种非木本纤维原料；
  - (b) 采用一种碱性制浆溶液在至少常压下萃取非木本纤维原料；
  - (c) 采用酸溶液降低非木本纤维原料的 pH 值达到酸性 pH 值；
  - (d) 采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料；以及
  - (e) 采用漂白溶液处理非木本纤维原料形成纸浆。
- 2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，非木本纤维原料选自玉米秸秆、槿麻、工业用大麻、剑麻、黑麦秆、麦秸、稻秸、蔗渣、hesperaloe、亚麻及其混合物。
- 3、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述采用碱性制浆溶液蒸煮非木本纤维原料发生在大约 80~120℃温度范围。
- 4、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述碱性制浆溶液包括碱性氢氧化物制浆溶液。
- 5、如权利要求 4 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物制浆溶液中碱性氢氧化物剂量范围为 ODF 的约 10wt%~约 30wt%。
- 6、如权利要求 4 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物制浆溶液中的碱性氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙及其混合物。
- 7、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，在工序 (c) 中 pH 值降低到大约 1~3。
- 8、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述采用酸溶液降低非木本纤维原料的 pH 值达到酸性 pH 值的步骤发生在大约 50~70℃范围，反应时间在大约 20~30 分钟。
- 9、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液包括的酸选自无机酸、有机酸及其混合物。

10、如权利要求 9 所述的工艺，其特征在于，所述酸选自硫酸、硝酸、磷酸、醋酸及其混合物。

11、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液进一步包括络合剂。

12、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述臭氧剂量为 ODF 的大约 0.4wt%~1wt%。

13、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料获得的纸浆，其卡伯值至少低达 5。

14、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，采用漂白溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度至少大约 100℃条件下，所述漂白溶液包括碱性过氧化物漂白溶液。

15、如权利要求 14 所述的工艺，其特征在于，所述温度的范围在大约 105~110℃。

16、如权利要求 14 所述的工艺，其特征在于，所述碱性过氧化物漂白溶液包括氢氧化钠、过氧化氢、硫酸镁、硅酸钠和一种络合剂。

17、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述漂白溶液包括二氧化氯或者其他含氯漂白溶液。

18、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之后，和采用漂白溶液处理非木本纤维原料工序之前，进一步包括采用至少一个滤筛清洗非木本纤维原料的步骤。

19、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，在采用酸溶液降低非木本纤维原料 pH 值达到酸性 pH 值的工序之后，进一步调节非木本纤维原料稠度至少达到大约 35%，然后，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之前，再利用清洗或不清洗非木本纤维原料使之稀释到较低稠度。

20、如权利要求 19 所述的工艺，其特征在于，进一步稀释具有酸

性 pH 值的非木本纤维原料使之稠度大约在 1%~30%。

21、如权利要求 19 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料的稠度范围大约在 3%~10%。

22、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，纸浆亮度至少在大约 70% ISO。

23、如权利要求 22 所述的工艺，其特征在于，纸浆亮度至少在大约 80% ISO。

24、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，纸浆游离度至少在大约 400mL CSF。

25、如权利要求 24 所述的工艺，其特征在于，纸浆游离度至少在大约 550mL CSF。

26、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，纸浆卡伯值至少低达 5。

27、如权利要求 26 所述的工艺，其特征在于，纸浆卡伯值至少下降到大约 5~大约 1。

28、一种适合于从非木本纤维原料造纸的制浆工艺，该工艺包括：

- (a) 提供一种非木本纤维原料；
- (b) 采用一种碱性制浆溶液蒸煮非木本纤维原料，在压力大约常压到大约 30psig、温度大约常温到大约 150℃的条件下进行 1~90 分钟；
- (c) 采用酸溶液在大约常温到大约 90℃下，处理非木本纤维原料大约 30~60 分钟，降低其 pH 值达到酸性 pH 值；
- (d) 调节非木本纤维原料的稠度至少到大约 35%，然后稀释其到较低稠度；
- (e) 采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料；以及
- (f) 采用漂白溶液处理非木本纤维原料，形成卡伯值至少低达 5、游离度至少约 400mL CSF 和亮度至少约 70% ISO 的纸浆。

29、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料选自玉米秸秆、檣麻、工业用大麻、剑麻、黑麦秆、麦秸、稻秸、蔗渣、hesperaloe、亚麻及其混合物。

30、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述采用碱性制浆溶液蒸煮非木本纤维原料发生在大约 80~120℃温度范围，反应时间大约在 30~60 分钟。

31、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述碱性制浆溶液包括碱性氢氧化物制浆溶液。

32、如权利要求 31 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物制浆溶液中碱性氢氧化物剂量范围为 ODF 的约 10wt%~约 30wt%。

33、如权利要求 31 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物制浆溶液中的碱性氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙及其混合物。

34、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，在工序 (c) 中 pH 值降低到大约 1~3。

35、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述采用酸溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度大约 50~70℃范围，反应时间在大约 20~30 分钟。

36、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液包括的酸选自无机酸、有机酸及其混合物。

37、如权利要求 36 所述的工艺，其特征在于，所述酸选自硫酸、硝酸、磷酸、醋酸及其混合物。

38、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液进一步包括一种络合剂。

39、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，在采用酸溶液降低非木本纤维原料 pH 值达到酸性 pH 值的工序之后，进一步调节非木本纤维原料稠度达到至少大约 35%，然后，在采用臭氧处理具有酸性 pH

值的非木本纤维原料工序之前，再利用清洗或不清洗非木本纤维原料使之稀释到较低稠度。

40、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，进一步稀释经过步骤 (c) 形成的具有酸性 pH 值的非木本纤维原料，使之稠度范围达到大约 1%~30%。

41、如权利要求 40 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料的稠度范围在大约 3%~10%。

42、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述臭氧剂量为 ODF 的大约 0.4wt%~1wt%。

43、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料获得的纸浆，其卡伯值至少低达 5。

44、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，采用漂白溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度至少大约 100℃条件下，所述漂白溶液包括碱性过氧化物漂白溶液。

45、如权利要求 44 所述的工艺，其特征在于，所述温度的范围在大约 105~110℃。

46、如权利要求 44 所述的工艺，其特征在于，所述碱性过氧化物漂白溶液包括氢氧化钠、过氧化氢、硫酸镁、硅酸钠和一种络合剂。

47、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述漂白溶液包括二氧化氯或者其他含氯漂白溶液。

48、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之后，和采用漂白溶液处理非木本纤维原料工序之前，进一步包括采用至少一个滤筛清洗非木本纤维原料的步骤。

49、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，纸浆亮度至少在大约 80% ISO。

50、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，纸浆游离度至少在

大约 550mL CSF。

51、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，纸浆卡伯值至少下降到大约 5~大约 1。

52、一种适合于从非木本纤维原料造纸的制浆工艺，该工艺包括：

- (a) 提供一种非木本纤维原料；
- (b) 采用一种碱性氢氧化物制浆溶液蒸煮非木本纤维原料大约 30~60 分钟，其条件为：压力大约从常压到大约 30psig、温度大约从 80℃到大约 120℃，其中；碱性氢氧化物制浆溶液中的碱性氢氧化物剂量为 ODF 的大约 10wt%~30wt%；
- (c) 采用酸溶液在大约 50℃到大约 70℃下，处理非木本纤维原料大约 20~30 分钟，降低其 pH 值达到大约 1~3；
- (d) 调节非木本纤维原料的稠度至少到大约 35%，然后稀释其到较低稠度；
- (e) 在大约常温下采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料大约 5~15 分钟，其中臭氧剂量范围大约为 ODF 的 0.4wt%~1wt%；
- (f) 采用至少一个滤筛清洗非木本纤维原料；以及
- (g) 采用漂白溶液在温度大约 70~110℃条件下处理非木本纤维原料，形成卡伯值至少低达 5、游离度至少大约 400mL CSF 和亮度至少大约 80% ISO 的纸浆。

53、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料选自玉米秸秆、槿麻、工业用大麻、剑麻、黑麦秆、麦秸、稻秸、蔗渣、hesperaloe、亚麻及其混合物。

54、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物溶液包括的碱性氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙及其混合物。

55、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液包括的



酸选自无机酸、有机酸及其混合物。

56、如权利要求 55 所述的工艺，其特征在于，所述酸选自硫酸、硝酸、磷酸、醋酸及其混合物。

57、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液进一步包括一种络合剂。

58、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，在采用酸溶液降低非木本纤维原料 pH 值达到酸性 pH 值的工序之后，进一步调节非木本纤维原料稠度达到至少大约 35%，然后，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之前，再通过清洗或不清洗非木本纤维原料使之稀释到较低稠度。

59、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，进一步稀释经过步骤 (c) 形成的具有酸性 pH 值的非木本纤维原料，使之稠度达到大约 1%~30%。

60、如权利要求 59 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料的稠度范围在大约 3%~10%。

61、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料获得的纸浆，其卡伯值至少低达 5。

62、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述采用漂白溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度至少大约 100℃条件下，所述漂白溶液包括碱性过氧化物漂白溶液。

63、如权利要求 62 所述的工艺，其特征在于，所述温度的范围在大约 105~110℃。

64、如权利要求 62 所述的工艺，其特征在于，所述碱性过氧化物漂白溶液包括氢氧化钠、过氧化氢、硫酸镁、硅酸钠和一种络合剂。

65、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述漂白溶液包括二氧化氯或者其他含氯漂白溶液。

# 说明书

## 采用玉米秸秆和其他非木本纤维材料的制浆工艺

### 技术领域

一般说，本发明涉及非木本材料的制浆工艺。更具体地说，本发明涉及采用玉米秸秆和其他非木本纤维原料生产优质纸浆的简单而环境友好的制浆工艺。

### 技术背景

具有该行业普通知识的人们都知道树木和其他木本植物并非唯一的造纸用纤维来源。有许多一年生和多年生非木本植物可以产生具有足够强度和长度的纤维，用于生产合格的纸张。在该行业内，这些非木本植物通常被称为“农业废弃物”或“纤维作物”。这些种类的植物的实例如下：

#### 农业废弃物

麦秸

稻秸

玉米秆

蔗渣（甘蔗）

黑麦秆

籽用亚麻秆（seed flax straw）

亚麻稿秆

#### 纤维作物

洋麻（槿麻）

工业用大麻

剑麻

纺织用亚麻秆

Hesperaloe

这些纤维来源的主要优点之一是，它们是替代树木的环境友好的纤维来源。实际上，某些发展中国家和缺乏森林资源的国家，目前已广泛采用非木本植物作为造纸纤维的主要来源。

但是，大部分情况下，北美的非木本纤维业发展滞后，这是由于

以每吨计非木本纤维纸浆通常比木浆贵。近来，几种因素从行业层面上明显提升了对这些非木本纤维来源的兴趣。这些因素中包括：停止使用树木的环保方面的压力；预计到 2010 年世界纤维会短缺，需要寻找替代的纤维来源；大量的农业废弃物（例如玉米秸秆和麦秸）被烧掉；从简单的纤维来源生产多种产品（油类、纺织纤维、造纸纤维、板材纤维、塑料、食物）的可能性为农业可持续发展提供了极好的机遇。

但是，对非木本纤维来源的有效利用存在某些必须克服的重大难题，包括如下方面：

（1）非木本作物必须每年收割和储存，因此对生长季节、收获条件等很敏感；

（2）与树木相较，非木本作物的松密度低，因此难以储存和运输；

（3）与树木相较，非木本作物可能需要更大量的除草剂和农药；

（4）由于运输方面的制约，非木本作物一般要求小型的制浆和造纸厂，而小型造纸厂通常难以建立有效的化学回收系统；以及

（5）许多但并非全部非木本作物的纤维比木材纤维更短、更微小或更脆。

农业废弃物代表着有经济前景的非木本纤维来源。农业废弃物的低松密度和高运输成本意味着非木本作物造纸厂的产能是 50~350t/d 的纸浆。而这种“小型造纸厂”生产的纸浆必须能与效率极高的产能 1000~3000t/d 的“巨型造纸厂”所产木浆相竞争。为了使这种情况更具可比性，一般不能简单地按比例缩小木浆生产工艺，而要靠大生产量证明设备高投资的合理性。

为了获得成功，非木浆小型造纸厂必须采用在小规模下具有成本效益和环境友好的工艺。这样的工艺从概念上讲要符合下列标准：

（1）这种工艺应该最大限度减少加工步骤或工序；

（2）这种工艺应该最大限度减少设备；

- (3) 其设备应该尽可能简单和低成本;
- (4) 这种工艺应该通过如下步骤最大限度减少用水量:
  - (a) 尽可能使更多的滤液物流在内部重复利用,
  - (b) 最大限度减少所需的稀释或增稠次数,
  - (c) 最大限度减少所需的洗涤次数, 以及
  - (d) 最大限度减少所需的 pH 变化次数;
- (5) 这种工艺应该在合理剂量下使用易得化学品;
- (6) 这种工艺应该是无臭味的, 且选择无氯工艺; 并且
- (7) 这种工艺应该采用允许全部内在滤液重复利用的化学品。

根据农业废弃物的易碎性和印刷纸及书写纸市场的质量要求, 成功的小型造纸工艺还应该符合下列要求:

- (1) 在一体化的制浆造纸厂, 最终纸浆应该使各种纸张具有的亮度在 ISO 值的 70%~90%, 而高端和外销级纸浆具有的亮度在 ISO 值的 85%~90%;
- (2) 纸浆应该具有适当的强度性质, 即纤维经受的破坏程度最小;
- (3) 纸浆滤过速率 (游离度) 应该足够高, 使其可在典型造纸机中形成纸浆并脱水;
- (4) 这种工艺应该能大量脱除非木本植物中发现的髓细胞、薄壁细胞、细小纤维和其他非纤维物质, 这些物质使纸浆变“脏”并放慢排水。

因此, 在减少进入造纸纤维的非木质原料时遇到的重大挑战是找到符合前述标准用于小型造纸厂的制浆方法。“制浆”一词一般定义为使纤维原料本体成为组分纤维。关键是这种过程不要破坏纤维 (降低强度) 或过分损失适于造纸的纤维 (术语为“得率损失”)。

业内一般都知道几种制浆工艺, 包括:

- (1) 化学制浆——这种制浆工艺要使用大剂量化学品溶解原料纤

维中具有木素（胶质）。这种溶解在蒸煮器内进行，将化学品与原料混合然后，加热到中至高温（100~170℃）和高压（2~15 大气压）。标准蒸煮工艺大约进行 1~8 小时。在蒸煮结束时，从含有已溶解木素和废化学品的母液中洗涤并分离出所需纤维。已开发出完善的系统来进行母液增稠与燃烧，以便从木素中回收热能和使化学品再生继续用于蒸煮工序。

完全化学处理的纸浆其特点是纯度高（纤维素含量高，半纤维素和木素含量低），有适宜的清洁度和适宜的强度。通过其后的漂白，可以生产出印刷纸和书写纸要求的高亮度纸浆。但由于是化学溶解，通常该工艺得率低（30%~50%）。另外，完全化学处理的工艺需要高投资和高操作费用。因此，标准的全化学制浆工艺一般不适宜非木本纤维制浆的小型制浆厂。

（2）机械制浆——这类制浆工艺中，采用机械强力使原料破碎成纤维。通常，将原料放在旋转的磨浆板之间并切断它们。在磨浆之前可以加热使纤维软化。这类工艺的得率一般较高（65%~95%），但是浆料的质量一般不及化学浆料。因为其纤维表面仍留有大量木素，使粘结点被切断导致强度下降。因为木素留在纤维壁上，纸张韧性也降低了。总之，机械浆料只在低端纸张产品如新闻纸或目录纸中 useful。但是，由于它无需大量化学品，不存在化学品回收问题。另外，投资和操作费用易于控制。但是，鉴于对纸浆、继之对纸张和上述质量有限制，许多非木本纤维的脆性限制了单纯机械制浆工艺对非木本纤维制浆的应用。

（3）化学-机械制浆——这类工艺采用上述两种工艺的有关方面。先用少量化学品浸渍原料以软化木素，然后通过机械处理完成分离。一般要加热来改善制浆。采用这类组合工艺可以不大量使用化学品而获得优良的纤维性能。另外，投资和操作费用几乎与单纯的机械制浆一样低。化学-机械制浆工艺获得的纸浆可用于低到中等质量的纸张，

通过补充加工也可以用于某些高端产品。但是，业内并未述及适于非木本纤维制浆的化学-机械制浆工艺。

背景技术的专利包括美国专利 4,756,799 和 4,900,399（两者皆为 Bengtsson 等人所发明），其中描述了采用一段或两段浸渍过程制造漂白的化学-机械纤维纸浆和半机械纤维纸浆的方法。但是这些专利特别说明是从木材生产纸浆。所述方法特别要求木材在标准双转盘磨浆机中进行机械加工之前予以预热。因此，不认为这些美国专利中所述方法的步骤特别适于非木本材料的制浆工艺。

Gould 等人的美国专利 4,997,488、Gould 的美国专利 4,806,475、Gould 等人的美国专利 4,774,098 和 Gould 的美国专利 4,649,113，描述了用碱性过氧化物处理非木质的木素纤维素及通过这种处理后生产的产品。但是，这些专利主要针对的是从非木本材料纤维素生产营养添加剂、培养基或其他配料，用于家畜饲养、人类食用以及微生物培养基的培育。所述的差异在于，这些专利所述方法是针对从纤维素生产可以促进动物新陈代谢的物质。

尽管上述的美国专利已经公开，但是并没有提出符合上述标准的非木本纤维原料的制浆工艺。实际上，对非木本材料最合理的方法是在确定适宜生长地区的中心建设小型造纸厂。如上所述，这种造纸厂应该采用简单的工艺，以低操作费用和低投资，保持其规模经济性相当于大型造纸厂。这种工艺应该使造纸厂变得对环境几乎没有影响，应该只需要少量环境友好的化学试剂。这样的工艺在目前技术中还没有。

### **本发明概述**

在此披露由申请人开发的适于非木本纤维原料的制浆工艺。该工艺包括提供一种非木本纤维原料；采用碱性制浆溶液在至少常压下蒸煮非木本纤维原料；采用酸性溶液降低非木本纤维原料的 pH 值使其达

到酸性 pH 值；用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料；以及用漂白溶液处理非木本纤维原料从而形成纸浆。

据此，本发明的一个目的是提供一种有成本效益的、环境友好的小型非木本原料制浆工艺。

本发明的一个目的是提供一种使工艺步骤或工序数目最少的非木本原料制浆工艺。

本发明的另一目的是提供一种设备易得、价廉且数量最少的非木本原料制浆工艺。

本发明的再一目的是提供一种用水量最少的非木本原料制浆工艺，具体措施是：尽可能多的滤液物流内部重复利用；尽量减少所需的稀释和增稠工序；尽量减少所需洗涤步骤和尽量减少所需 pH 值改变的次数。

本发明还有一个目的是提供一种非木本原料制浆工艺，它使用适量价廉易得的化学品，且该化学品使内部滤液物流均可重复利用。

本发明进一步的目的是提供一种没有臭味的和可以选择不使用氯的非木本原料制浆工艺。

本发明再进一步的目的是提供一种具有高游离度的非木质纸浆，它具有理想的亮度和适当的强度。

本发明还有另一目的，提供一种非木本原料制浆工艺，能够脱除非木本材料中常发现的高含量髓细胞、薄壁细胞、细小纤维和其他非纤维物质。

上文已叙述了本发明的某些目的，其他目的在相继说明中将变得很明显，下面结合实施例及附图尽力说明。

### 附图的简要说明

图 1 是表示本发明工艺中可任选的纤维备料工序 FP 的流程图；

图 2 是表示本发明工艺中碱液蒸煮工序 E 的流程图；

图 3 是表示本发明工艺中酸处理工序 A 和臭氧处理工序 Z 的流程图；

图 4 是表示本发明工艺中筛浆和清洗工序 SC 的流程图；

图 5 是表示本发明工艺中漂白工序 B 的流程图；

图 6 是表示本发明工艺中替代实施方案中酸处理工序 A' 和臭氧处理工序 Z' 的流程图。

### 本发明的详细说明

本发明新型工艺满足了造纸工业对采用非木本纤维的小型造纸工艺的需求。该工艺主要是化学过程，采用一系列化学处理步骤生产优质纸浆。

这里所用“木质”一词有两层含义：植物学上“形成木材的”，即构成在乔木和灌木中发现的可扩展的木质部组织；另一种意义是“象木头一样的”。据此，“非木本”、“非木材”、“非木质”的含义可以认为是缺少这些特点。

非木本纤维材料来源的极好候选者是玉米秸秆（茎秆、叶片和外皮）。其他候选的农业废弃物和纤维作物包括但不限于：洋麻、工业用大麻、麦秸、稻秸、蔗渣（甘蔗）、籽用亚麻秆、纺织用亚麻秆、剑麻、Hesperaloe 和黑麦草。

“稠度”一词可以为“反应稠度”和“纸浆稠度”，意味着纸浆浆液中的固含量百分数（%）。

“游离度”可以作为“纸浆游离度”使用，意指纸浆的排水速度，或纸浆排水“自由度”。在造纸中游离度很重要，如果游离度太低，就不可能在纸机中脱除足够的水以达到良好的纸张结构和强度。通常，机械纸浆游离度低，由于施加给原料的是刚性作用，会形成细小纤维和颗粒，从而堵塞过滤垫（draining paper mat）。许多采用完整茎秆（韧皮部加芯部）的非木本纤维原料的化学制浆工艺，由于芯部过分浆化，



存在游离度不良的问题。

本发明工艺不存在过先前工艺的游离度问题。实际上，本发明工艺生产出游离度高的纸浆。具体地说，本工艺的纸浆游离度至少约为 400mL CSF。优选游离度至少约为 550mL CSF，最优选范围约为 550~650mL CSF。据此，这里使用的“高游离度”一词意味着至少约为 400mL CSF 和更高。

本行业已经开发了许多测量脱木素程度的方法，但是多数是高锰酸钾试验的变种。通常的高锰酸钾试验提供一种高锰酸钾或“K 值”或“卡伯值”，它是在特定条件下 1g 烘干纸浆消耗的 0.1N 高锰酸钾溶液的立方厘米数。这是由 TAPPI 标准试验 T-214 测定的。可以接受的卡伯值范围随预计纸浆用途而变（例如褐色纸板要求的卡伯值大约在 50~90 的范围变化，而白色纸坯要求的卡伯值可能低于 5）。

还有一些测量纸浆亮度的方法。这些参数通常是反射率的度量，其值一般表示为某个尺度的百分数。标准方法是 GE 亮度，它表示为由 TAPPI 标准试验 TPD-103 测定的最大 GE 亮度的百分数。也使用国际标准化组织（ISO）的亮度试验。本发明工艺最终生产的纸浆其亮度应该在 70%~90%ISO 值，优选 80%~88% ISO 值，更优选 85%~88% ISO 值（适用于制造印刷纸和书写纸）。

本发明这种有成本效益且环境友好的工艺是经过最初的一道制浆工序和其后的三道漂白工序，将玉米秸秆和其他农业废弃物转化为具有优良洁净度、强度和滤过速率的高亮度纸浆。该工艺利用整株的玉米秸秆（茎、叶片和外皮），无需任何形式的机械或化学脱髓（depithing），生产的纸浆强度类似于硬木纸浆。基于玉米茎的工艺总得率为 35%~40%，等于或优于更苛刻、更费钱的制浆和漂白工艺的总得率。最后，本发明工艺是采用缓和的化学品、温度和压力获取这一得率的。

## 工 序

迄今，没有那一个先前的工艺是采用本发明所述顺序的工序。在本发明工艺和目前已尝试过非木本材料的先前工艺之间至少存在两个明显的区别。

第一，本发明工艺在原料制浆时是采用中等或缓和的条件。而多数先前工艺在制浆阶段是采用更苛刻的化学品、温度和压力条件。尽管本专利的共同发明人不希望被特殊的操作理论所束缚，但还是设想先前工艺的苛刻条件实际上使其更难以从原料中脱除木素，且可能导致纤维中木素的再沉积。

第二，臭氧作为漂白剂的苛刻度已经有很好的资料，可参见 Jelks 在 1998 年 6 月 23 日被授权的美国专利 5,770,010，在此它已作为参考文献。实际上，通常臭氧在攻击木素和生色分子时会造成纸浆纤维的某种破坏。因此，对非木本材料（尤其是谷物秸秆）避免采用臭氧作漂白剂，因为非木本纤维通常更微小且脆。但是，臭氧可以在同一工序中同时提供强有力的去木质作用和漂白作用。在本发明中臭氧的使用有利于从玉米秸秆和其他非木本材料生产更强、更白、更亮泽的纸浆。

因此，在优选实施方案中本发明工艺由以下顺序的工序构成：

### 温和的碱提取工序

该工序采用缓和的条件，包括适度用碱，以降解和/或溶解非木本纤维原料中相当数量的非纤维素物质（例如木素）。加碱是为了使原料卡伯值在此工序之后达到 15~20，它使适度采用漂白剂充分漂白后亮度达到 85%~88%ISO 的范围。如果可以接受较低亮度，加碱量还可以降低，以便在碱提取工序之后获得更高的卡伯值。

一般在该工序中，碱的剂量是基于烘干纤维（ODF）的 10wt%~30wt%，优选大约 12wt%~15wt%。如前所述，实际剂量取决于原料的木素含量和结构，取决于所需最终亮度和所需漂白剂耗量。

第一道工序中碱的来源很广泛，任何适宜的碱源可以考虑在本工序中使用（氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化铵等）。氢氧化钠是随处可得的廉价碱源，可用以生产高亮度优质纸浆。氢氧化钠的优选剂量范围为 ODF 的 12wt%~15wt%，取决于要处理的原料。玉米秸秆一般采用的剂量是大约 12%，而更密实、更多果胶结构的如麦秸可能需要剂量高达相当于 ODF 的约 20wt%~约 30wt%。

也可以使用氢氧化钾。它的使用是考虑到加工非木本材料的优势，因为非木本材料钾含量相当高，它们可以作为采用本发明工艺的造纸厂的补充化学品来源。如果采用象通常氢氧化钠的相同剂量，由于被处理材料的木素（由卡伯值来度量）含量较高，在通常氢氧化钠煮解后相同剂量的漂白化学品作用下，最终纸浆亮度就较低。如果要求最终亮度较高，则氢氧化钾的剂量可能要提高到相当于 ODF 的约 30wt% 或超过通常氢氧化钠煮解时的用量，这样，碱处理之后纸浆的卡伯值低于由相同剂量氢氧化钠处理的结果。换言之，臭氧处理中漂白化学品用量或漂白工序要增加。

在该工序中采用中等温度和中等压力。工序温度可以从常温到大约 150℃，优选约 50~140℃，最优选约 80~120℃。工序压力可以从常压到 30 磅/英寸<sup>2</sup>表压 (psig)，优选大约 5~25psig，最优选大约 10~20psig。一般，该工序至少进行大约 1~120 分钟，包括将非木本纤维原料加热到该工序温度的时间。可以将原料保持在工序温度下大约 1~90 分钟，优选大约 30~60 分钟。

在该工序中，非木本纤维原料大约损失 40wt%~50wt%。在碱提取/蒸煮之后，非木本纤维原料进行轻度磨浆或其他机械加工以分离纤维束。磨浆后，洗涤原料以脱除在该技术中通常被称为“黑液”的残余化学品。

#### **酸处理工序—采用或不用络合作用**

采用该工序是为了与残余木素进行化学反应并从纸浆中脱除金属

离子，这些金属离子会干扰其后的漂白。纸浆被酸化到酸性 pH 值，使金属离子从纸浆中释放出来。可任选加入络合剂束缚金属离子，使它不能干扰其后的漂白工序。如果不需要较高的亮度，则可省略络合剂。

酸或酸络合剂处理工序，在纸浆稠度较低时，可以在简单的竖管或直通式罐中进行；在纸浆稠度较高时，可以在旋转的分批蒸煮器或卧管式连续蒸煮器中进行。来自碱提取工序经洗涤、脱纤维后的非木本纤维原料，采用酸溶液处理达到酸性 pH 值。该工序 pH 值可以在大约 0~6 变化，优选约 1~5，最优选约 1.5~3。

该工序温度可以从常温到大约 90℃ 变化，优选 40~80℃ 左右，最优选 50~70℃ 左右。一般，该工序持续大约 1~120 分钟，包括将非木本纤维原料调节到该工序温度的时间。非木本纤维原料可以在该工序温度下保持大约 1~90 分钟，优选大约 30~60 分钟，最优选大约 20~30 分钟。

第二道工序中酸的来源范围很广，根据本发明任何适宜的酸溶液都可以考虑。例如可以使用硫酸、硝酸或磷酸等无机酸，达到最终较高亮度。也可以使用醋酸等有机酸达到最终较高亮度。

在第二道工序的酸溶液中以适当剂量使用络合剂（例如二亚乙基三胺五乙酸，DTPA）是可选方案。当采用络合剂时，可以在最后工序消耗少量漂白剂而达到最终高亮度。当不用络合剂时，最终亮度会较低，而漂白剂用量会更高。络合剂的需量是工艺滤液中金属离子含量的函数，也是造纸厂供水、水处理和非木本纤维原料中金属含量的函数。如果金属离子含量高，则推荐酸溶液中采用络合剂，以便达到适宜的亮度。

反应之后，纸浆浆液彻底脱水，使稠度超过约 35% 而无需洗涤。实际上，优选方法是将来自酸处理的纸浆压榨到大约 35% 的稠度，然后稀释并送入臭氧工序。但是也可以在此处洗涤纸浆。

### 臭氧处理工序

按照本发明工艺，酸化的非木本纤维原料进行臭氧处理而无需洗涤步骤。在酸或酸/络合剂处理工序与臭氧处理工序之间省略洗涤步骤，可以省去一些昂贵的设备（洗涤器），降低水耗量，减少使臭氧处理工序达到适宜 pH 值所需的酸用量。

臭氧处理工序采用适量臭氧，可增加非纤维素材料的降解并使非木本纤维原料的亮度提高。一般，臭氧的剂量大约为 ODF 臭氧的 0.1wt%~2wt%，优选大约相当于 ODF 臭氧的 0.4wt%~1wt%，使用方法例如将臭氧鼓泡加入酸化的非木本纤维原料浆液中。但是，臭氧的实际剂量可以根据进料纸浆的卡伯值和所需最终纸浆的亮度变化。如上所述，“卡伯值”一词表示在制浆和造纸工业中测定纸浆残余木素含量的标准试验。它基于受控条件下氧化剂的耗量。卡伯值较高意味着纸浆中残余木素含量高，也就是说其制浆或化学处理比卡伯值较低的纸浆更缓和或者效率更低。

在优选实施方案中，臭氧化是在纸浆稠度较低（大约 3%）的情况下完成的。对给定的设备，也考虑过在中等或高纸浆稠度下进行臭氧化。但是必须注意到中等稠度下臭氧化通常要采用高度剪切搅拌，这可能造成纤维破坏和脱水率的损失。同样，高稠度下臭氧化可能由于不均匀造成纤维某些部位过度臭氧化，继之强度损失。因此，在采用中等或高稠度纸浆臭氧化时必须小心从事。

一般，该工序要持续大约 1~30 分钟，优选持续大约 5~15 分钟。工序温度通常保持在常温左右，即大约 25~30℃。实际上，由于臭氧在高温下分解更快，本发明优选实施方案涉及可能的最低反应温度。因此，在该工序纸浆最好不加热。根据工序稳态温度，可以选择对进入该工序的纸浆提供冷却或者用滤液稀释来自酸处理工序的稠化纸浆。

本发明工艺在第三道工序中使用臭氧进一步使纸浆脱木素和增

白，而不会严重破坏纸浆纤维和其后的纸张强度。可以方便地改变臭氧剂量，优选剂量范围相当于 ODF 在大约 0.4wt%~1.0wt%。所需臭氧量是使最终漂白工序生产的纸浆卡伯值能够达到在少量化学品作用下提高纸浆亮度到理想的终值。

根据本发明优选实施方案，在臭氧工序之后要彻底洗涤纸浆并且在其后的漂白工序之前要筛浆和清洗。

### 漂白处理

本工序适度采用漂白溶液，例如碱性过氧化氢漂白溶液或者含氯漂白溶液，基本上完全脱除纸浆中残留的非纤维素物质且提高纸浆亮度达到理想的最终值。工序条件（例如温度和压力）一般取决于具体漂白剂的最佳条件。例如，如果采用含氯漂白剂（如二氧化氯、次氯酸盐），则工序条件缓和（如常压、温度范围大约 70~90℃）。另外，如下所述，如果采用碱性过氧化物漂白剂，工序温度可以维持在至少 100℃左右，优选大约 105~110℃。

通常，漂白处理工序持续大约 1~120 分钟，包括将非木本纤维原料调节到工序温度的时间。该工序温度保持大约 1~90 分钟，优选大约 30~90 分钟。

按照本发明优选实施方案，在带压条件下采用过氧化氢，即超过常压，使漂白在至少 100℃左右（如大约 105~110℃）完成。通过在 105~110℃温度下、而不是常压 70~90℃温度下（尽管也可以采用）采用碱性过氧化物漂白溶液，溶液中的过氧化氢能够以一步和少量时间，同时达到脱除纸浆中残留的大量木素以及提高纸浆亮度达大约 30~40 ISO 点。过氧化物稳定剂，例如络合剂（DTPA 或 DTMPA）、硅酸钠和硫酸镁也被引入碱性过氧化物漂白溶液中。反应之后，最好彻底洗涤纸浆。

如例 7 所述，本工序采用的漂白剂的确不必非是过氧化物类。倒不如说，任何漂白/增白化学品都可以使用，虽然最终纸浆质量取决于

所用化学品的特定作用和工艺条件。在例 7 中采用常用的含氯漂白剂二氧化氯。当采用过氧化物漂白剂时，观察到木素被有效脱除，尽管最终亮度略低。

### 任选的工序—筛浆和净浆

在臭氧处理和漂白工序之间而不是之前使用筛浆和净浆工序也是根据本发明优选实施方案的考虑。筛浆工序安排在这一位置，而不是碱提取工序之后，可以减少材料损失。与筛浆同时采用强制稀释也是良好的洗涤措施，可以减少漂白处理工序前后洗涤设备的洗涤次数。强制稀释/洗涤可以在筛浆前或筛浆后进行，取决于工艺要求。

但是，本发明不限于在这一位置进行筛浆。而是筛浆工序可以置于碱提取工序之后，也能得到合格的纸浆。安排筛浆工序可能取决于原料以及给定造纸厂的质量和经济性要求。

### 制浆流程

附图已经包括了本发明优选实施方案的流程。这些图的某些方面已经从技术角度进行了说明，本发明者所发现或仔细考虑的方法已在本发明实践中很好地实现。附图所示的流程基于使用工业上现行设备和机械。根据本发明的披露和该行业的一般知识水平，具备业内普通知识的人们可以理解，附图所示流程只是示范，在不背离本发明精神和范围的前提下可以进行许多变化、改进和替代。例如，对纤维备料可以采用干式系统代替图 1 所示流程中的湿式系统，又如可以采用分批蒸煮器代替图 2 和图 3 所示流程中的连续蒸煮器。

现在参照图 1~6 流程，说明本发明的工艺流程，其中相同的标号一直表示相同的部件。按照本发明的目的，下述所有单个设备都可以方便地从市场上不同制造商那里购得，例如包括佐治亚州 Norcross 的 Sunds Defibrator 公司和新罕布什尔州纳舒厄的 Beloit 公司。

具体参照图 1 描述本发明工艺优选实施方案中任选的纤维备料工

序 FP。材料秸秆（如玉米秸秆）是整棵收割的或切成长 2~4 英寸的小段（其长度一般取决于运输机类型或所选的进料螺杆）。芯部或韧皮部都用，不必分离。如果需要，也可以使用分离的材料，以便获得更特殊的性质。未加处理的非木本纤维原料首先引入粉碎机 10 进行初步粉碎，然后通过运输机 12 送入水力打浆机 14 进行洗涤。现在潮湿的非木本纤维原料通过泵 16 送到磁力分离器 18 以利用磁力从非木本纤维原料中分离出颗粒物。此后将非木本纤维原料引入第二台水力打浆机 20 进行另一洗涤步骤，再通过泵 22 进入液体旋流离心机 24。接着，非木本纤维原料经过脱水筛 26 脱水。清洁的非木本纤维原料准备好输送到本发明工艺的碱液提取工序 E。

继续根据图 1，来自脱水筛 26 的废料通过斜筛（sidehill）28 过滤，然后斜筛 28 的废料送入压实机 30。来自液体旋流离心机 24 的废料直接送入压实机 30。来自斜筛 28 的水通过运输机到水柜 32 加以保存。实际上，本发明工艺环境友好的方面就是由回收来自斜筛 28 和压实机 30 的水到水柜 32 中体现的。稀释水可以从水柜 32 中泵出在水力打浆机 14 中用作洗涤，或在通过废水处理设施 34 处置之前进行处理。

现在参照附图 2 描述本发明工艺优选实施方案中的碱提取工序 E。来自纤维备料工序 FP 的清洁非木本纤维纸浆，通过运输机 36 引入蒸煮脱水螺杆 38，在此从清洁的非木本纤维纸浆中脱除过量的水。然后把纸浆引入卧管式蒸煮器 40 如文中详述的进行碱提取木素。

继续参照图 2，碱液蒸煮后的非木本纤维纸浆再引入出料罐 42 随后通过泵 44 泵入机械磨浆机 46，缓慢进行机械磨浆/匀浆。碱液蒸煮后的非木本纤维原料在漂前（粗浆）洗浆机 48 进行水洗。漂前（粗浆）洗浆机 48 的名称是因为在此处纸浆含有深色的纤维素纤维或称“粗浆”。这种非木本纤维纸浆准备好引入本发明工艺的酸和臭氧处理工序 A 和 Z。

继续参照图 2，来自漂前（粗浆）洗浆机 48 的滤液（称为“淡黑



液”)收集在淡黑液罐 50 中,且经过淡黑液过滤器 52 过滤。然后淡黑液可以经过化学回收方法处理;可以再引入蒸煮器 40;也可以再引入出料罐 42 用于稀释纸浆;或者可以通过泵 44 再引入磨浆机 46 控制偶发事故。任何来自淡黑液过滤器 52 的回收纤维再引入出料罐 42 重新并入碱液提取后的非木本纤维纸浆,接着进行酸处理。

现在参照附图 3,描述本发明工艺优选实施方案中酸处理工序 A 和臭氧处理工序 Z。碱液蒸煮后的非木本纤维原料通过运输机 54 送入蒸煮脱水螺杆 56 以便脱水,然后送入卧管式蒸煮器 58 如文中所述进行酸处理。

酸化的非木本纤维原料再引入螺旋压榨机 60 压榨成稠度 35%左右的纸浆。这种纸浆再送入出料/稀释罐 64 稀释并输送到臭氧处理工序 Z。来自螺旋压榨机 60 的压榨溶液被收集在压榨液罐 62 中准备再用于卧管式蒸煮器 58。

继续参照图 3,酸化的非木本纤维原料通过泵 66 泵入静态混合器 68 和上流式漂白塔 70,在此如文中所述引入臭氧。臭氧漂白的非木本纤维纸浆在洗涤塔 72 中洗涤并如下所述输送去筛浆和净浆。来自洗涤塔 72 的滤液被收集在淡黑液罐 74 中以备洗涤塔 72、泵 66、出料罐 64 或卧管式蒸煮器 58 再用。可以任选将来自淡黑液罐 74 的滤液排出进行废液处理或处置。

现在参照附图 4,描述本发明工艺优选实施方案中筛浆和净浆工序 SC。来自臭氧处理工序 Z 经漂白后的非木本纤维原料被引入进料柜 76,随后经过泵 78 泵入带砂净浆机(sand cleaner)80。回收带砂净浆机 80 的废料加以处置。然后使非木本纤维原料通过多段筛浆机 82 和多段净浆机 86。从多段筛 82 和多段净浆机 86 回收废料并将其收集在筛浆废料罐 84 和净浆废料罐 88 中,以备碱液蒸煮器 40(图 2)再用,或者采用废水处理设施 34(图 1)处置。其后将非木本纤维原料在增稠器 90 中增稠,随之如下所述引入本发明工艺的漂白工序 B。

继续参照附图 4，从增稠器 90 获得白水滤液，并收集在增稠器滤液罐 92 中。新鲜水和过量的造纸机白水也收集在增稠器滤液罐 92 中，并且通过泵 94 泵入多段净浆机 86，作为稀释水再用，或者泵入水柜 32（图 1）储存再用作水力打浆机 14（图 1）中的稀释水。

现在参照附图 5，描述本发明工艺优选实施方案中的漂白工序 B。来自筛浆和净浆工序 SC 的非木本纤维纸浆与蒸汽一起引入蒸汽混合器 96。然后通过泵 98 将非木本纤维纸浆泵入下流式漂白塔 100。如文中所述的漂白剂溶液也通过泵 98 引入下流式漂白塔 100，如文中所述采用漂白剂溶液在常压以上处理非木本纤维纸浆。

继续参照图 5，在漂白之后，通过泵 102 将非木本纤维纸浆泵入洗涤器 104 水洗。该非木本纤维纸浆现在已经是具有文中所述亮度和游离度的适宜造纸的纸浆，将其通过 MC 泵 108 泵入高密度储罐 110。将来自洗涤器 104 的滤液收集在滤液罐 106 中。所收集的滤液其后再用于泵 102 作稀释液，或者通过化学回收和废水处理程序排放。

现在参照附图 6，描述本发明工艺的替代实施方案。具体说是本发明工艺中替代的酸处理工序 A' 和臭氧处理工序 Z'。将碱液提取后的非木本纤维纸浆引入稀释罐 200 稀释到纸浆稠度大约 5%~10%。按照本发明，稀释后的非木本纤维纸浆浆液与含有络合剂的酸溶液一起引入化学品混合器 202，然后按文中所述引入竖管 204 进行酸处理。经过酸处理的非木本纤维纸浆再经过螺旋压榨机 206 引入出料/稀释罐 210。回收来自螺旋压榨机 206 的压榨液，并储存在压榨液罐 208 中，以备需要时再用于化学品混合器 202。

继续参照图 6，经过酸处理的非木本纤维纸浆再次稀释到纸浆稠度大约 3%~10%，然后通过泵 212 和静态混合器 214 将其引入上流式漂白塔 216。按文中所述，将臭氧和经过酸处理的非木本纤维纸浆一起引入静态混合器 214，以便在上流式漂白塔 216 中进行臭氧处理。臭氧处理之后，采用蒸馏水在洗涤器 218 中洗涤非木本纤维原料。经过酸

和臭氧处理的非木本纤维纸浆，再如上所述和如图 4 所示经过本发明的筛浆和净浆工序 SC。

继续参照图 6，将来自洗涤器 218 的滤液收集在淡黑液罐 220 中以便洗涤器 218 重复使用，或在通过泵 212 从出料罐 210 泵入静态混合器 214 时控制非木本纤维纸浆稠度，或者通过废水处理处置。

### 实施例

下面所列实施例已经包括在本发明的优选实施方案中。这些实施例的某些方面已从技术角度说明，本发明者发现及仔细考虑的方法已经在本发明的实施中很好地体现。这些实施例通过本发明的标准实验室实践加以示范。根据本发明的披露和该行业的一般知识水平，具备业内普通知识的人们可以理解，这些实施例只是示范，在不背离本发明精神和范围的前提下可以进行许多变化、改进和替代。

#### 实施例 1 玉米秸秆—酸处理工序采用硝酸

将空气中干燥的整棵玉米秸秆（不脱髓）切成大约 1~3 英寸长并且在自来水中浸泡 30 分钟起到洗涤作用。这种材料放入旋转压力反应器中在下列条件下处理：

<u>碱液提取工序：</u>	氢氧化钠（NaOH）为 ODF 的 12%
	母液和纤维之比 8 : 1
	最高温度 115~118℃
	达到温度的时间 30 分钟
	保持温度的时间 60 分钟

此工序之后，从原料中沥干游离母液。沥干的原料通过双轮盘磨浆机，为了促进磨浆，板间隙为 0.035 英寸。磨浆之后生成的纸浆彻底洗涤。洗涤后的纸浆在下列条件下处理：

酸络合工序:            硝酸为 ODF 的 5%  
                               初始 pH 值 1.4  
                               DTPA (络合剂) 为 ODF 的 0.5%  
                               母液和纤维之比 5 : 1  
                               温度 80℃  
                               保持温度的时间 60 分钟

此工序之后, 通过离心分离沥干游离母液使稠度达到大约 35%。  
 立即将这种原料放入带有强力搅拌器的密封反应器中, 用蒸馏水稀释到稠度 3%, 用硫酸将 pH 值调节到 1.5。

然后鼓入臭氧到混合浆液中。臭氧处理工序采用下列条件:

臭氧处理工序:        稠度 3%  
                               初始 pH 值 1.5  
                               温度 30℃  
                               臭氧剂量相当于 ODF 的 0.7%~0.9%  
                               反应时间 10 分钟

反应结束时, 纸浆经具有 0.010 英寸狭缝的振动平板筛筛浆。筛后合格浆料进一步用蒸馏水洗涤。该纸浆经离心分离脱除过量的水然后在下列条件下处理:

漂白工序:    稠度 12%  
                               氢氧化钠剂量为 ODF 的 5%  
                               过氧化氢剂量为 ODF 的 4%  
                               DTMPA (高温络合剂) 剂量为 ODF 的 0.2%  
                               硫酸镁剂量为 ODF 的 0.5%  
                               硅酸钠剂量为 ODF 的 0.5%  
                               温度 105℃  
                               反应时间 90 分钟

获得下列结果:

第一道碱液处理工序后卡伯值为 20.1

最终纸浆: 亮度: 87.4% ISO

游离度: 619ml CSF

卡伯值: 1.3

总得率 39.1%

过氧化物剂量消耗: 89.3%

经 PFI 磨机磨浆后获得的强度性质如表 1 所示。

表1 漂白后玉米纸浆(87-88 ISO)的强度和光学数据

所示为平均值, 括号中为标准偏差值。

PFI 转数	0	750	1500	3000
游离度, ml CSF	619	350	208	92
基准重量, g/cm <sup>2</sup>	62.6	64.4	64.1	63.2
纸的厚度, mils	3.69	3.42	3.11	3.15
表观密度, g/m <sup>3</sup>	0.668	0.741	0.811	0.790
松密度, cm <sup>3</sup> /g	1.50	1.35	1.23	1.27
亮度, % ISO	87.4	87.4	87.4	87.4
TAPPI 不透明度, %	65.8 (0.90)	59.4 (2.2)	52.4 (1.0)	44.3 (1.3)
印刷不透明度, %	67.0 (1.3)	60.7 (1.7)	55.4 (1.2)	49.4 (2.6)
撕裂因子, d m <sup>2</sup>	75.9 (9.9)	48.0 (5.9)	47.7 (8.0)	54.4 (13.9)
耐破因子, g/cm <sup>2</sup> /g/m <sup>2</sup>	31.1 (1.5)	48.6 (3.4)	52.4 (4.4)	61.7 (3.4)
抗张断裂长度, km	5.02 (0.16)	7.15 (0.28)	6.70 (0.39)*	6.10 (0.91)*
% 拉伸	3.06 (0.28)	2.78 (0.37)	2.52 (0.45)	2.12 (0.74)
抗张能量吸收, J/m <sup>2</sup>	71.0 (8.4)	89.0 (15.6)	76.0 (20.5)	58.4 (30.1)

\*: 1500 和 3000 转数的抗张试验样品在夹具上断裂

Kajaani FS-200 纤维长度分布数据

	漂白后的玉米纸浆	漂白后的混合 南哈德伍德市售纸浆
算术平均长度, mm	0.44	0.40
重量加权平均长度, mm	2.06	1.36
长度加权平均长度, mm	1.09	1.00
粗度, mg/m	0.106	---
P(细小纤维)分数, %	41.32	58.64

## 实施例 2

### 玉米秸秆—酸处理工序采用硝酸而不加络合剂

本例中条件同例 1，除了酸处理工序不加络合剂外。获得下列结果：

第一道碱液处理工序后卡伯值为 20.1

最终纸浆：          亮度：82.9% ISO

                      游离度：575 ml CSF

                      卡伯值：1.2

                      总得率：39.6%

                      过氧化物剂量消耗：99.1%

## 实施例 3

### 玉米秸秆—酸处理工序采用醋酸

本例的目的是示范在本发明工艺中使用有机弱酸（例如醋酸）而获得类似于采用无机强酸的结果。本例的条件与例 1 相同，除了在酸处理工序中采用醋酸代替硝酸，以及为达到初始 pH 值 3.4 加相当于 ODF 25% 的酸。获得下列结果：

第一道碱液处理工序后卡伯值为 20.1

最终纸浆：          亮度：86.2% ISO

                      游离度：572 ml CSF

                      卡伯值：1.5

                      总得率：38.2%

                      过氧化物剂量消耗：97.3%

## 实施例 4

### 玉米秸秆—酸处理工序采用硫酸

本例的目的是示范在本发明工艺酸处理工序中使用硫酸这种最廉

价最流行的工业用酸，同时采用比木质纤维酸络合作用更缓和的条件。

本例的条件与例 1 相同，除了在酸处理工序中采用如下条件：

酸处理工序：        硫酸加到起始 pH 值 1.5  
                     稠度 6%  
                     温度 60℃  
                     时间 30 分钟

获得下列结果：

第一道碱液处理工序后卡伯值为 20.5

最终纸浆：        亮度：88.0% ISO  
                     游离度：594 ml CSF  
                     卡伯值：1.7  
                     总得率：35.7%  
                     过氧化物剂量消耗：99.1%

### 实施例 5

#### 玉米秸秆—碱处理工序采用氢氧化钾

本例的目的是示范在本发明工艺中从环境友好角度考虑使用氢氧化钾的结果。本例的条件与例 4 相同，除了在碱液提取工序中采用相当于 ODF 15.6% 的氢氧化钾。获得下列结果：

第一道碱液处理工序后卡伯值为 24.2  
最终纸浆：        亮度：84.6% ISO  
                     游离度：570 ml CSF  
                     卡伯值：2.6  
                     总得率：41.8%  
                     过氧化物剂量消耗：94.8%



## **实施例 6**

### **麦秸**

本例的目的是示范本发明工艺对其他有前景的农业废弃物（本例是麦秸）的有效性。空气中干燥的麦秸被切断成 2~3 英寸长。其他工艺条件与例 4 相同。获得下列结果：

第一道碱液处理工序后卡伯值为 32.0

最终纸浆：          亮度：70.0% ISO

                      游离度：476 ml CSF

                      卡伯值：10.2

                      总得率：37.8%

                      过氧化物剂量消耗：98.6%

正如预期，麦秸更密实更多果胶的性质使其在碱液蒸煮工序的条件下更难以被碱浸透且与之反应，结果卡伯值高于玉米秸秆的情况。卡伯值较高一般不允许达到最终较高亮度，而且最终卡伯值大大高于玉米秸秆的情况。经过细致考虑，增加臭氧和/或过氧化物的使用，使最终亮度提高。同样，也可以提高碱液提取工序加碱量以降低卡伯值到玉米秸秆所获得的值 20 左右。还考虑采用切碎设备或其设备，用机械手段把麦秆结构打开，促使碱与原料更好地反应，因此降低碱液提取工序之后的卡伯值并改善最终亮度。

## **实施例 7**

### **麦秸—在漂白工序采用二氧化氯漂白剂**

本例的目的是示范在本发明工艺漂白工序中其他可能使用的漂白剂。采用二氧化氯代替过氧化氢在如下条件进行漂白：

二氧化氯漂白工序: 稠度 3.5%

初始 pH 值: 3

温度: 50°C

二氧化氯剂量: 相当于 ODF 的 3.1%

反应时间: 60 分钟

其他工艺条件与例 4 相同。获得下列结果:

最终纸浆: 亮度: 52.6% ISO

游离度: 426 ml CSF

卡伯值: 11.0

总得率: 36.3%

二氧化氯剂量消耗: 99.5%

应用二氧化氯降低了卡伯值, 提高了亮度, 尽管在这一剂量下的效果不如过氧化物漂白。很清楚, 可以使用更多的二氧化氯, 而且考虑其量可以任选加倍, 因此降低卡伯值, 提高最终亮度至少到大约 80 ISO。

应该理解, 本发明各种细节可以改变, 只要不背离本发明的范围。因此前述只是对本发明的说明, 而不是对本发明的限制, 本发明的范围是由权利要求所界定的。

# 说明书附图

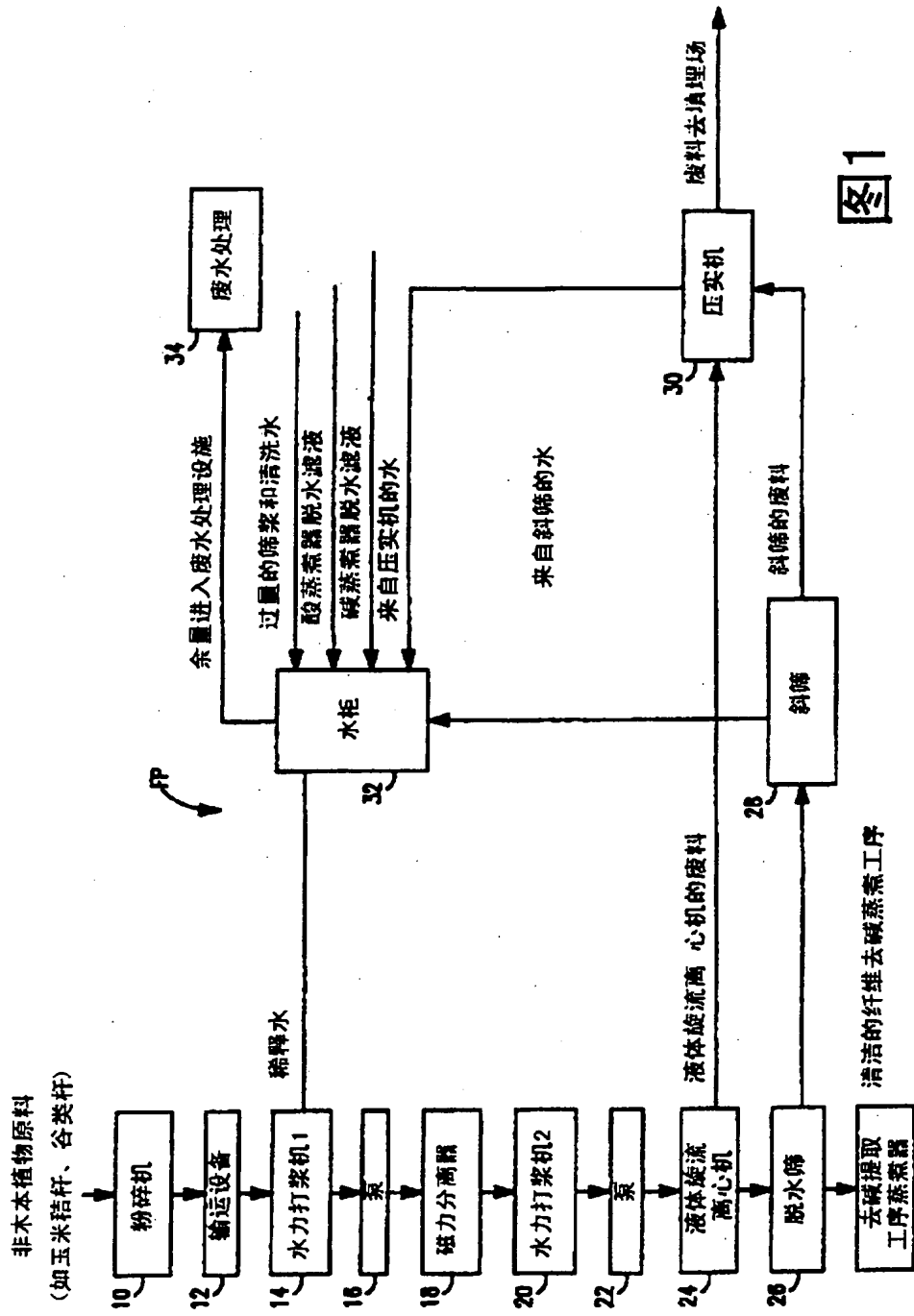


图1

0000000000

顺工序 (E) 和粗浆清洗

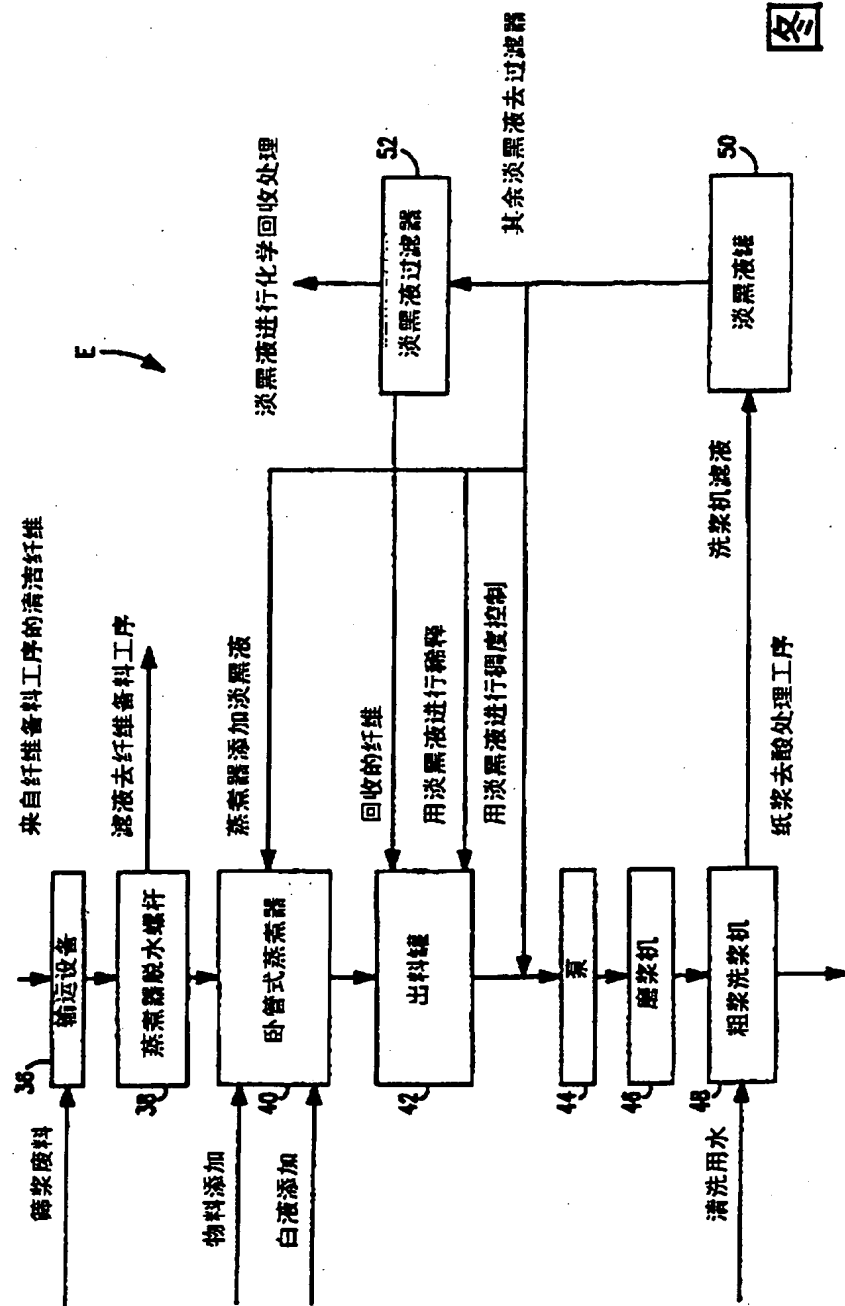
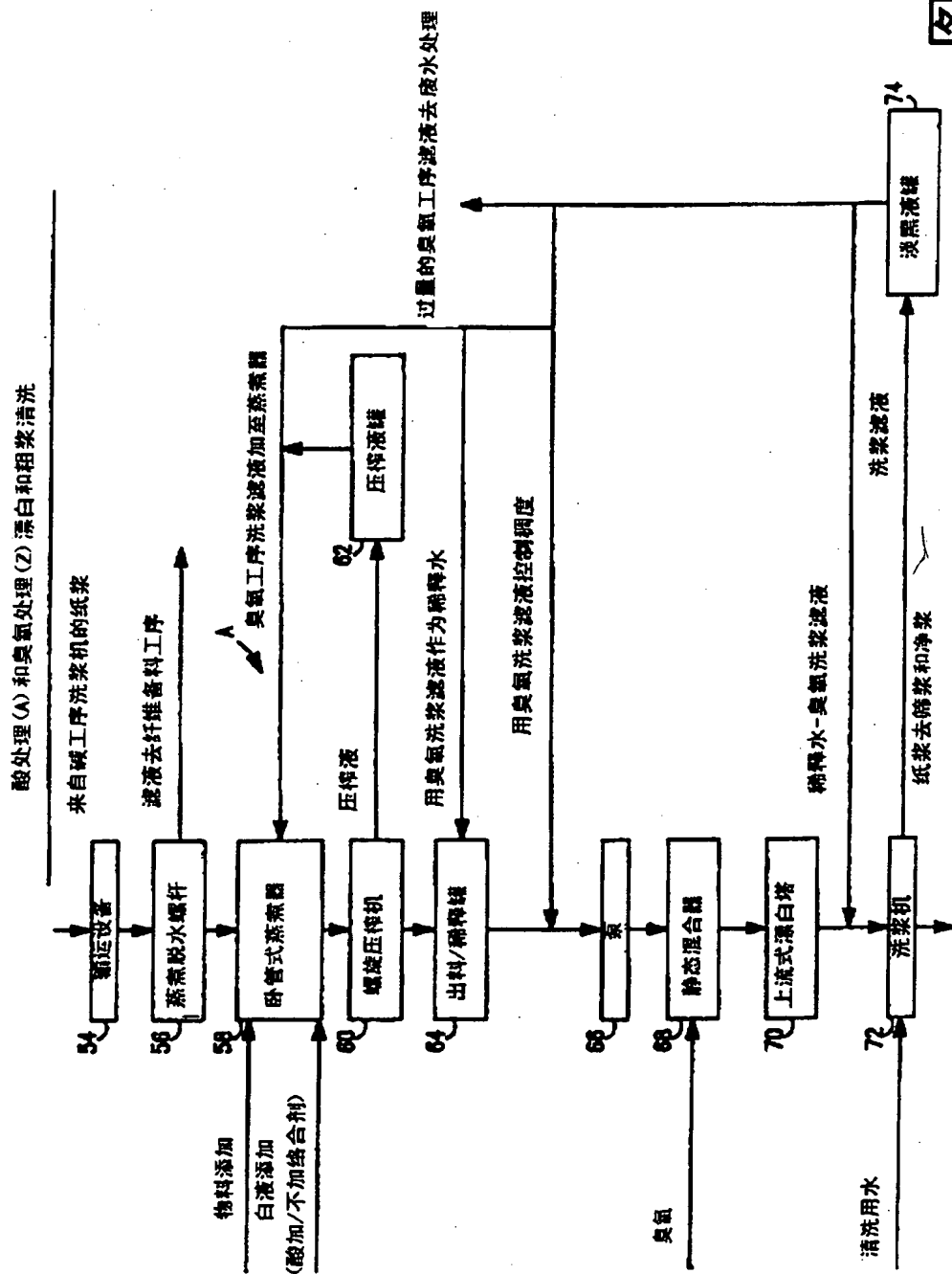


图2



3  

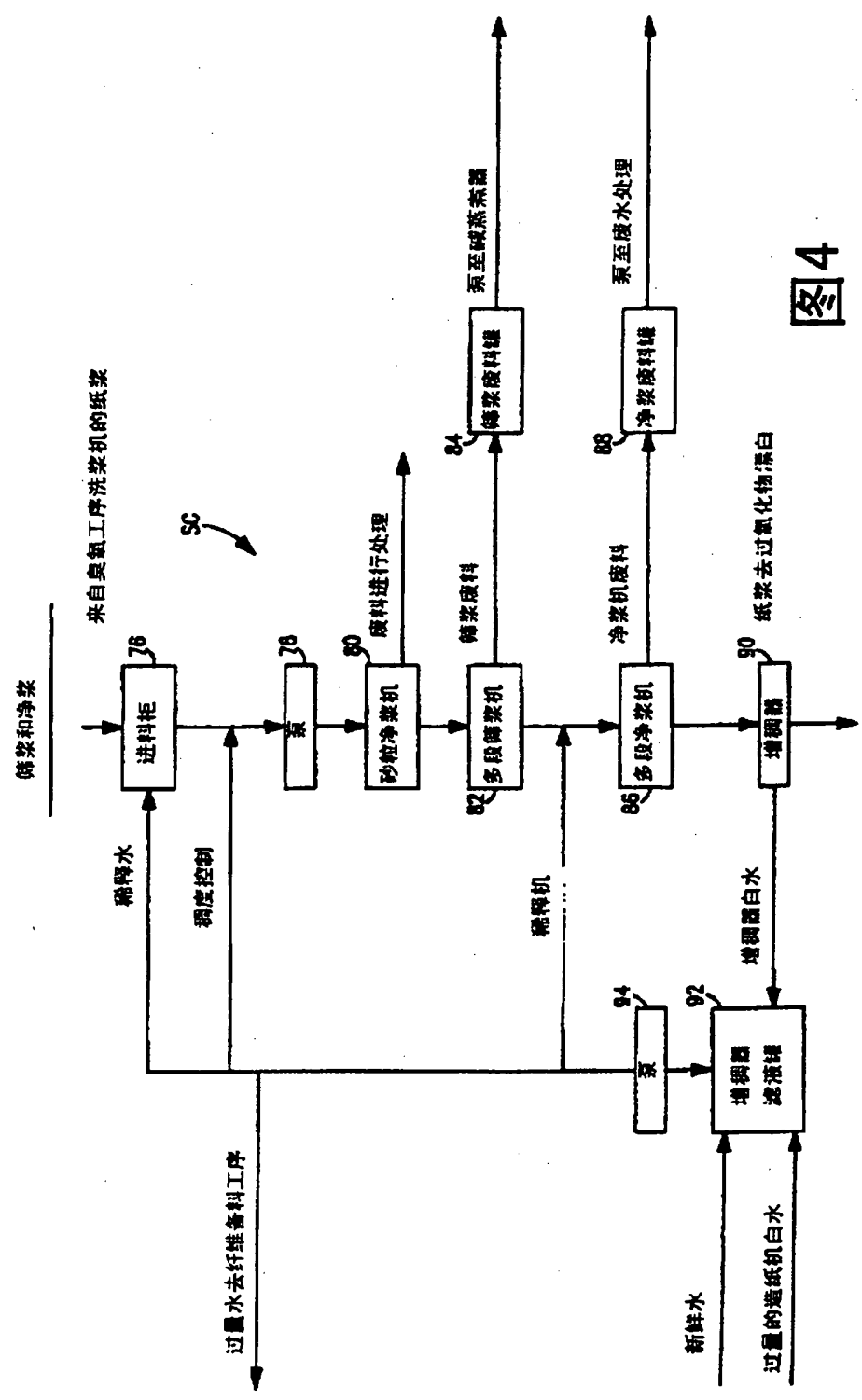



图4

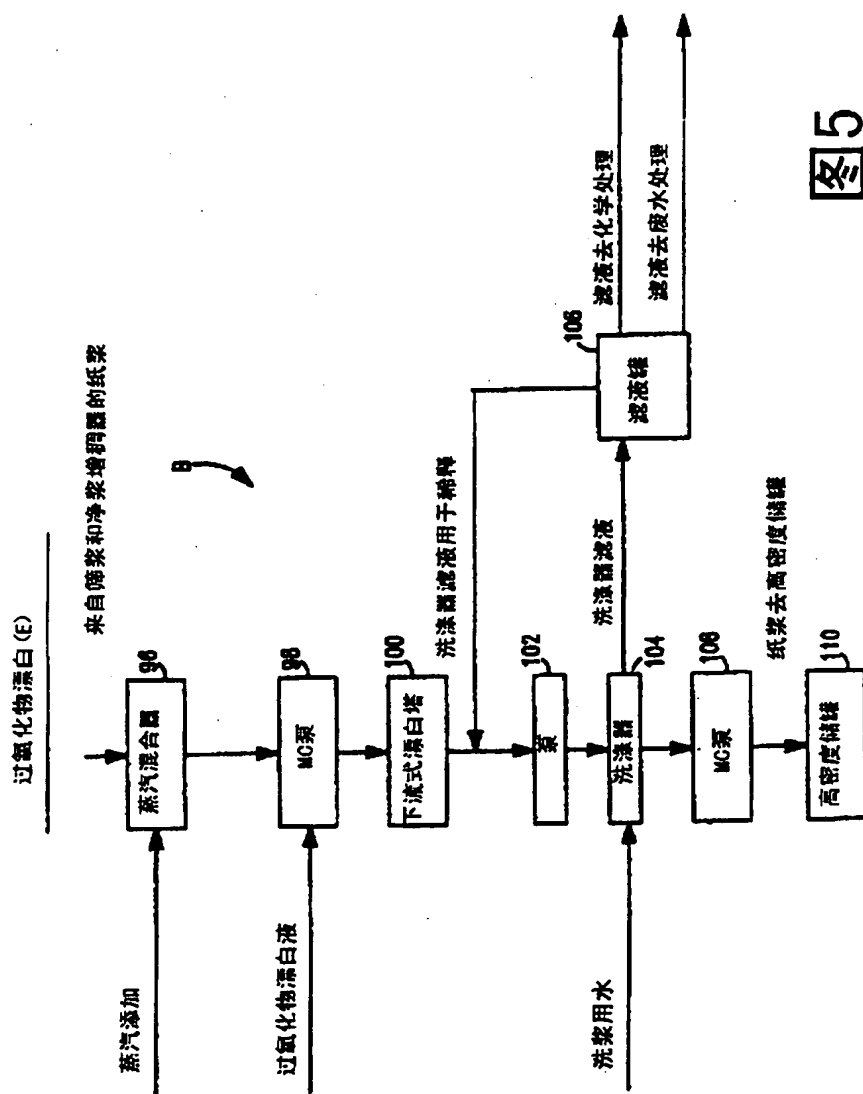


图5

酸处理(A') 臭氧处理(Z') 漂白和粗浆洗浆

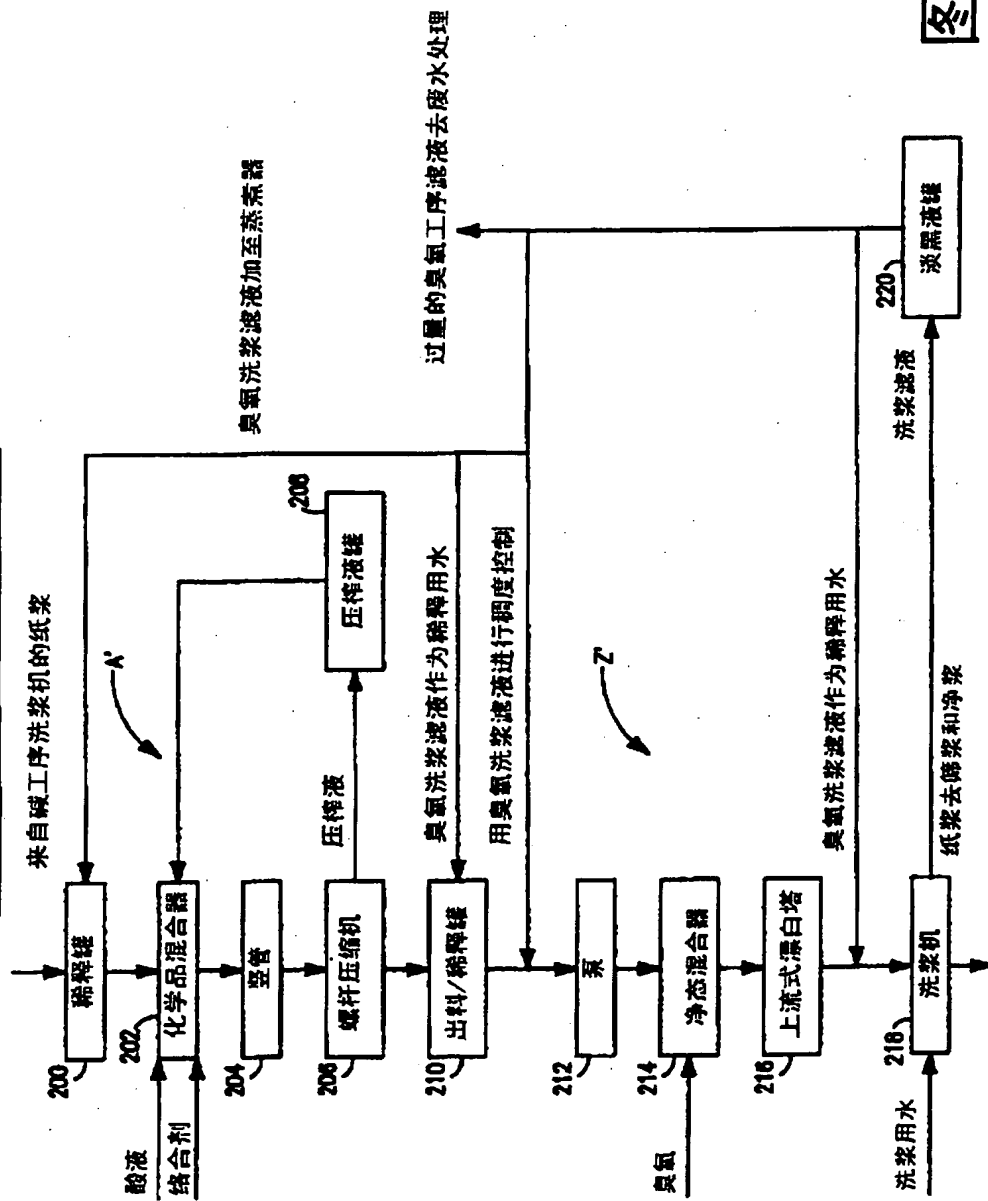


图6



权 利 要 求 书  
按照条约第 19 条的修改

---

根据 PCT 第 19 条修改的权利要求

[国际局于 2001 年 1 月 17 日 (17.01.01) 受理; 删除原权利要求 40 和 59; 修改原权利要求 1、3、20、28 和 52; 其余权利要求不变 (7 页)]

- 1、一种适合于从非木本纤维原料造纸的制浆工艺, 其工艺包括:
  - (a) 提供一种非木本纤维原料;
  - (b) 采用一种碱性制浆溶液在至少常压下萃取非木本纤维原料;
  - (c) 采用酸溶液降低非木本纤维原料的 pH 值, 达到酸性 pH 值;
  - (d) 采用臭氧处理步骤 (c) 中形成的具有酸性 pH 值的非木本纤维原料;
  - (e) 采用漂白溶液处理步骤 (d) 的非木本纤维原料形成纸浆。
- 2、如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 非木本纤维原料选自玉米秸秆、檣麻、工业用大麻、剑麻、黑麦秆、麦秸、稻秸、蔗渣、hesperaloe、亚麻及其混合物。
- 3、如权利要求 1 所述的工艺, 其特征在于, 所述采用碱性制浆溶液萃取非木本纤维原料发生在大约 80~120℃温度范围。
- 4、如权利要求 1 所述的工艺, 其特征在于, 所述碱性制浆溶液包括碱性氢氧化物制浆溶液。
- 5、如权利要求 4 所述的工艺, 其特征在于, 所述碱性氢氧化物制浆溶液中碱性氢氧化物剂量范围为 ODF 的约 10wt%~约 30wt%。
- 6、如权利要求 4 所述的工艺, 其特征在于, 所述碱性氢氧化物制浆溶液中的碱性氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙及其混合物。
- 7、如权利要求 1 所述的工艺, 其特征在于, 在工序 (c) 中 pH 值降低到大约 1~3。
- 8、如权利要求 1 所述的工艺, 其特征在于, 所述采用酸溶液降低非木本纤维原料的 pH 值达到酸性 pH 值的步骤发生在大约 50~70℃范

围，反应时间在大约 20~30 分钟。

9、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液包括的酸选自无机酸、有机酸及其混合物。

10、如权利要求 9 所述的工艺，其特征在于，所述酸选自硫酸、硝酸、磷酸、醋酸及其混合物。

11、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液进一步包括一种络合剂。

12、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述臭氧剂量为 ODF 的大约 0.4wt%~1wt%。

13、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料获得的纸浆，其卡伯值至少低达 5。

14、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，采用漂白溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度至少大约 100℃条件下，所述漂白溶液包括碱性过氧化物漂白溶液。

15、如权利要求 14 所述的工艺，其特征在于，所述温度的范围在大约 105~110℃。

16、如权利要求 14 所述的工艺，其特征在于，所述碱性过氧化物漂白溶液包括氢氧化钠、过氧化氢、硫酸镁、硅酸钠和一种络合剂。

17、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，所述漂白溶液包括二氧化氯或者其他含氯漂白溶液。

18、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之后，和采用漂白溶液处理非木本纤维原料工序之前，进一步包括采用至少一个滤筛清洗非木本纤维原料的步骤。

19、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，在采用酸溶液降低非木本纤维原料 pH 值达到酸性 pH 值的工序之后，进一步调节非木本纤维原料稠度达到至少大约 35%，然后，在采用臭氧处理具有酸性 pH

值的非木本纤维原料工序之前，再利用清洗或不清洗非木本纤维原料使之稀释到较低稠度。

20、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，进一步稀释具有酸性 pH 值的非木本纤维原料使之稠度在大约 1%~30%。

21、如权利要求 19 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料的稠度范围在 3%~10%。

22、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，纸浆亮度至少在大约 70% ISO。

23、如权利要求 22 所述的工艺，其特征在于，纸浆亮度至少在大约 80% ISO。

24、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，纸浆游离度至少在大约 400mL CSF。

25、如权利要求 24 所述的工艺，其特征在于，纸浆游离度至少在大约 550mL CSF。

26、如权利要求 1 所述的工艺，其特征在于，纸浆卡伯值至少低达 5。

27、如权利要求 26 所述的工艺，其特征在于，纸浆卡伯值至少下降到大约 5~大约 1。

28、一种适合于从非木本纤维原料造纸的制浆工艺，该工艺包括：

- (a) 提供一种非木本纤维原料；
- (b) 采用一种碱性制浆溶液蒸煮非木本纤维原料，在压力大约常压到大约 30psig、温度大约常温到大约 150℃的条件下进行 1~90 分钟；
- (c) 采用酸溶液在大约常温到大约 90℃下，处理非木本纤维原料大约 30~60 分钟，降低其 pH 值达到酸性 pH 值；
- (d) 调节非木本纤维原料的稠度至少到大约 35%，然后将其稀释到大约 1%~10%的较低稠度；

- (e) 采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料；以及
- (f) 采用漂白溶液处理非木本纤维原料，形成卡伯值至少低达 5、游离度至少大约 400 mL CSF 和亮度至少大约 70% ISO 的纸浆。

29、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料选自玉米秸秆、槿麻、工业用大麻、剑麻、黑麦秆、麦秸、稻秸、蔗渣、hesperaloe、亚麻及其混合物。

30、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述采用碱性制浆溶液蒸煮非木本纤维原料发生在大约 80~120℃ 温度范围，反应时间大约在 30~60 分钟。

31、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述碱性制浆溶液包括碱性氢氧化物制浆溶液。

32、如权利要求 31 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物制浆溶液中碱性氢氧化物剂量范围为 ODF 的约 10wt%~约 30wt%。

33、如权利要求 31 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物制浆溶液中的碱性氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙及其混合物。

34、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，在工序 (c) 中 pH 值降低到大约 1~3。

35、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述采用酸溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度大约 50~70℃ 范围，反应时间在大约 20~30 分钟。

36、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液包括的酸选自无机酸、有机酸及其混合物。

37、如权利要求 36 所述的工艺，其特征在于，所述酸选自硫酸、硝酸、磷酸、醋酸及其混合物。

38、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液进一步

包括一种络合剂。

39、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，在采用酸溶液降低非木本纤维原料 pH 值达到酸性 pH 值的工序之后，进一步调节非木本纤维原料稠度达到至少大约 35%，然后，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之前，再利用清洗或不清洗非木本纤维原料使之稀释到较低稠度。

40、删除。

41、如权利要求 40 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料的稠度范围在大约 3%~10%。

42、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述臭氧剂量为 ODF 的大约 0.4wt%~1wt%。

43、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料获得的纸浆，其卡伯值至少低达 5。

44、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，采用漂白溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度至少大约 100℃条件下，所述漂白溶液包括碱性过氧化物漂白溶液。

45、如权利要求 44 所述的工艺，其特征在于，所述温度的范围在大约 105~110℃。

46、如权利要求 44 所述的工艺，其特征在于，所述碱性过氧化物漂白溶液包括氢氧化钠、过氧化氢、硫酸镁、硅酸钠和一种络合剂。

47、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，所述漂白溶液包括二氧化氯或者其他含氯漂白溶液。

48、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之后，和采用漂白溶液处理非木本纤维原料工序之前，进一步包括采用至少一个滤筛清洗非木本纤维原料的步骤。

49、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，纸浆亮度至少在大

约 80% ISO。

50、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，纸浆游离度至少在大约 550mL CSF。

51、如权利要求 28 所述的工艺，其特征在于，纸浆卡伯值至少下降到大约 5~大约 1。

52、一种适合于从非木本纤维原料造纸的制浆工艺，该工艺包括：

(a) 提供一种非木本纤维原料；

(b) 采用一种碱性氢氧化物制浆溶液蒸煮非木本纤维原料大约 30~60 分钟，其条件为：压力大约从常压到大约 30psig、温度大约从 80℃到大约 120℃，其中：碱性氢氧化物制浆溶液中的碱性氢氧化物剂量为 ODF 的大约 10wt%~30wt%；

(c) 采用酸溶液在大约 50℃到大约 70℃下，处理非木本纤维原料大约 20~30 分钟，降低其 pH 值达到大约 1~3；

(d) 调节非木本纤维原料的稠度至少到大约 35%，然后稀释其到范围大约在 1%~10%的较低稠度；

(e) 在大约常温下采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料大约 5~15 分钟，其中臭氧剂量范围大约为 ODF 的 0.4wt%~1wt%；

(f) 采用至少一个滤筛清洗非木本纤维原料；以及

(g) 采用漂白溶液在温度大约 70~110℃条件下处理非木本纤维原料，形成卡伯值至少低达 5、游离度至少大约 400 mL CSF 和亮度至少大约 80% ISO 的纸浆。

53、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料选自玉米秸秆、檣麻、工业用大麻、剑麻、黑麦秆、麦秸、稻秸、蔗渣、hesperaloe、亚麻及其混合物。

54、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述碱性氢氧化物溶液包括的碱性氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙及其混合物。

55、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液包括的酸选自无机酸、有机酸及其混合物。

56、如权利要求 55 所述的工艺，其特征在于，所述酸选自硫酸、硝酸、磷酸、醋酸及其混合物。

57、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述酸溶液进一步包括一种络合剂。

58、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，在采用酸溶液降低非木本纤维原料 pH 值达到酸性 pH 值的工序之后，进一步调节非木本纤维原料稠度达到至少大约 35%，然后，在采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料工序之前，再通过清洗或不清洗非木本纤维原料使之稀释到较低稠度。

59、删除。

60、如权利要求 59 所述的工艺，其特征在于，非木本纤维原料的稠度范围在大约 3%~10%。

61、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述采用臭氧处理具有酸性 pH 值的非木本纤维原料获得的纸浆，其卡伯值至少低达 5。

62、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述采用漂白溶液处理非木本纤维原料的步骤发生在温度至少大约 100℃条件下，所述漂白溶液包括碱性过氧化物漂白溶液。

63、如权利要求 62 所述的工艺，其特征在于，所述温度的范围在大约 105~110℃。

64、如权利要求 62 所述的工艺，其特征在于，所述碱性过氧化物漂白溶液包括氢氧化钠、过氧化氢、硫酸镁、硅酸钠和一种络合剂。

65、如权利要求 52 所述的工艺，其特征在于，所述漂白溶液包括二氧化氯或者其他含氯漂白溶液。